

**Aqueous dispersion of different fluoro-polymers giving compact, thick film with high dielectric strength - having different particle sizes, one thermoplastic and the other not melt processable, useful for impregnating or coating smooth, porous and fibrous substrates**

**Patent Assignee:** DYNEON GMBH; DYNEON GMBH & CO KG

**Inventors:** BLAEDEL H; GROSSMANN G; LOEHR G

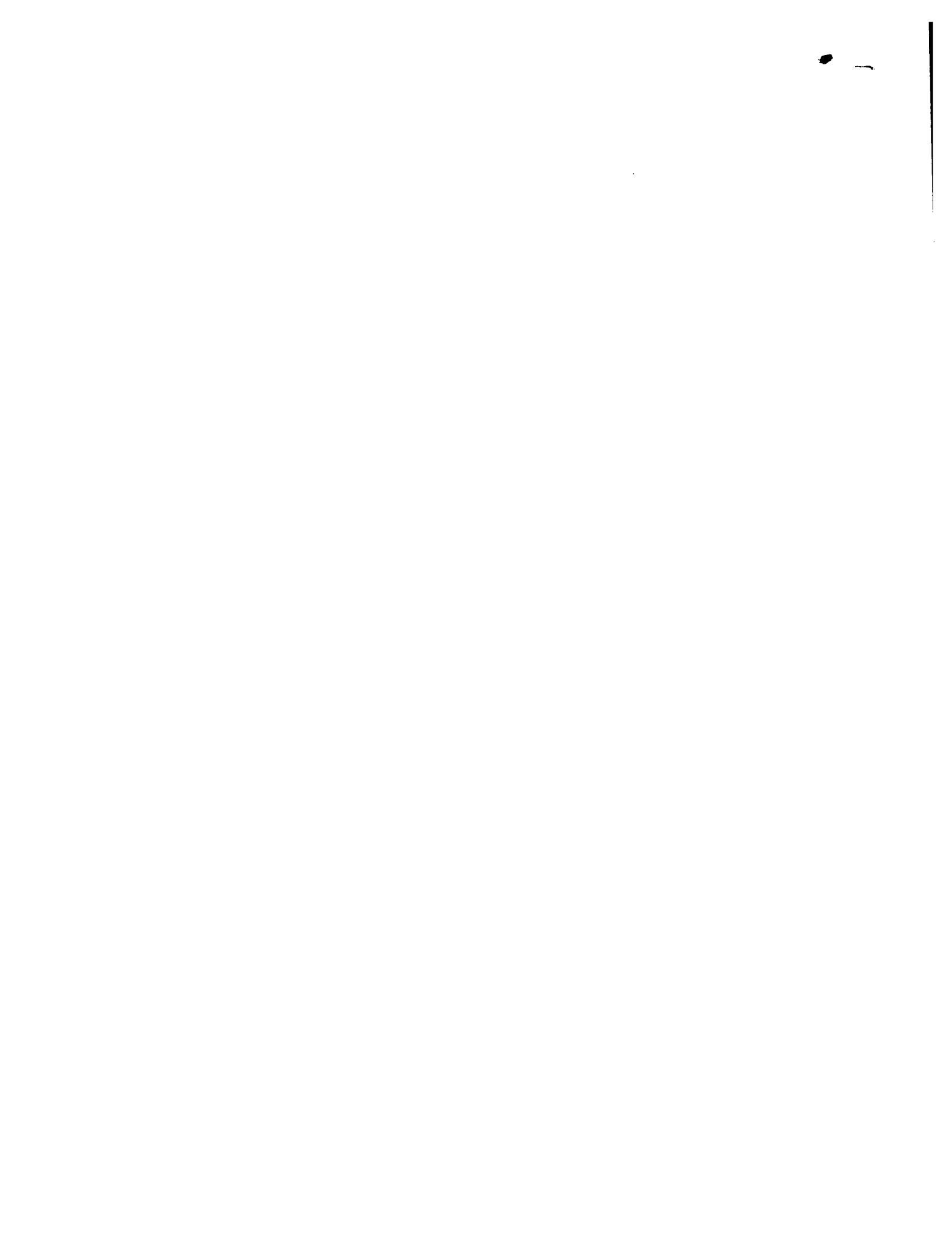
### Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
DE 19726802	C1	19980610	DE 1026802	A	19970624	199827	B
WO 9858984	A1	19981230	WO 98EP3678	A	19980618	199907	
ZA 9805451	A	19990331	ZA 985451	A	19980623	199918	
AU 9883384	A	19990104	AU 9883384	A	19980618	199921	
EP 990009	A1	20000405	EP 98933631	A	19980618	200021	
			WO 98EP3678	A	19980618		
BR 9810327	A	20000905	BR 9810327	A	19980618	200048	
			WO 98EP3678	A	19980618		
CN 1261385	A	20000726	CN 98806539	A	19980618	200057	
AU 738270	B	20010913	AU 9883384	A	19980618	200164	
JP 2002505699	W	20020219	WO 98EP3678	A	19980618	200216	
			JP 99503749	A	19980618		
EP 990009	B1	20020313	EP 98933631	A	19980618	200219	
			WO 98EP3678	A	19980618		
DE 59803347	G	20020418	DE 503347	A	19980618	200227	
			EP 98933631	A	19980618		
			WO 98EP3678	A	19980618		
ES 2173601	T3	20021016	EP 98933631	A	19980618	200279	

**Priority Applications (Number Kind Date): DE 1026802 A ( 19970624)**

### Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
DE 19726802	C1		4	C08L-027/18	
WO 9858984	A1	G		C08J-003/05	
Designated States (National): AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY CA CH CN CU CZ DE DK EE ES FI GB GE GH GM GW HU ID IL IS JP KE KG KP KR KZ LCLK LR LS LT LU LV MD MG MK MN MW MX NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT UA UG US UZ VN YU ZW					
Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR IE IT KE LS					



LU MC MW NL OA PT SD SE SZ UG ZW					
ZA 9805451	A		12	C08L-000/00	
AU 9883384	A			C08J-003/05	Based on patent WO 9858984
EP 990009	A1	G		C08J-003/05	Based on patent WO 9858984
Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE					
BR 9810327	A			C08J-003/05	Based on patent WO 9858984
CN 1261385	A			C08J-003/05	
AU 738270	B			C08J-003/05	Previous Publ. patent AU 9883384
					Based on patent WO 9858984
JP 2002505699	W		13	C08L-027/12	Based on patent WO 9858984
EP 990009	B1	G		C08J-003/05	Based on patent WO 9858984
Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE					
DE 59803347	G			C08J-003/05	Based on patent EP 990009
					Based on patent WO 9858984
ES 2173601	T3			C08J-003/05	Based on patent EP 990009

**Abstract:**

DE 19726802 C

Aqueous dispersion of fluoropolymers of different particle size, obtained by emulsion polymerisation, contains fluoropolymer(s) (I) with a number average particle size (dav) not less than 200 nm and fluoropolymer(s) (II) with dav not more than 100 nm. One of (I) and (II) is thermoplastic and the other cannot be processed from the melt. The entire dispersion has a non-monomodal numerical particle size distribution. Also claimed is a method of producing the dispersion.

**USE** - The dispersion is used for impregnating or coating surfaces; formulating metal coating systems; and impregnating fibres or webs of fibres or porous materials and for coating glass fibre fabrics (all claimed). They are suitable for coating smooth, porous and fibrous materials.

**ADVANTAGE** - Existing dispersions of this type contain fluoropolymers that cannot be processed from the melt and form films when sintered. The present dispersions require significantly fewer process stages to produce the required film thickness, which saves time and money. The films do not crack and are not uneven. They also have a compact structure, low porosity and high dielectric strength and are harder than coatings made from the individual components.

Dwg.0/0



Derwent World Patents Index

© 2003 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 11882374





(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

(12) **Patentschrift**  
(10) **DE 197 26 802 C 1**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 08 L 27/18**  
C 08 J 3/03  
C 09 D 127/18  
D 06 M 15/256  
D 06 N 3/04

(21) Aktenzeichen: 197 26 802.1-43  
(22) Anmeldetag: 24. 6. 97  
(43) Offenlegungstag: -  
(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 10. 6. 98

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(23) Patentinhaber: Dyneon GmbH, 84508 Burgkirchen, DE	(22) Erfinder: Blädel, Hermann, Dipl.-Ing. (FH), 84547 Emmerting, DE; Löhr, Gernot, Dr., 84508 Burgkirchen, DE; Großmann, Gerd, 84556 Kastl, DE
	(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften: US 55 76 381 US 39 25 292

- (54) Wässrige Dispersion von Fluorpolymeren unterschiedlicher Teilchengröße  
(57) Wässrige Dispersionen von durch Emulsionspolymerisation gewonnenen Fluorpolymeren, enthaltend mindestens ein Fluorpolymer A) mit einer mittleren Teilchengröße (Zahlenmittel) von mindestens 200 nm und mindestens ein Fluorpolymer B) mit einer mittleren Teilchengröße (Zahlenmittel) von höchstens 100 nm, wobei eine der Komponenten A) und B) ein Thermoplast ist und die andere Komponente nicht aus der Schmelze verarbeitbar ist, und wobei die gesamte Dispersion eine nichtmonomodale Zahlenverteilung des Partikeldurchmessers besitzt, eignen sich zur Tränkung, Imprägnierung oder Beschichtung von Oberflächen, beispielsweise von Fasern oder Flächengebilden aus Fasern oder porösen Stoffen, insbesondere zur Beschichtung von Glasfaser geweben, sowie zur Formulierung von Metallbeschichtungssystemen.

## Beschreibung

Aus der US-A-5 576 381 ist eine wäßrige Dispersion von durch Emulsionspolymerisation gewonnenen, nicht aus der Schmelze verarbeitbaren, beim Sintern filmbildenden Fluorpolymeren bekannt, enthaltend ein Fluorpolymer A) mit einer mittleren Teilchengröße (Zahlenmittel) von 180 bis 400 nm und ein Fluorpolymer B) mit einer um den Faktor etwa 0,3 bis etwa 0,7 niedrigeren mittleren Teilchengröße, so daß die gesamte Dispersion eine nichtmonomodale Zahlenverteilung des Partikeldurchmessers besitzt. Diese Dispersion wird durch Mischen entsprechender Dispersionen und gegebenenfalls Aufkonzentrieren auf den gewünschten Feststoffgehalt gewonnen. Solche Dispersionen eignen sich zur Tränkung, Imprägnierung oder Beschichtung von Oberflächen, zur Tränkung oder Imprägnierung von Fasern oder Flächengebilden aus Fasern oder porösen Stoffen und zur Beschichtung von Glasfasergeweben sowie zur Formulierung von Metallbeschichtungssystemen.

Die Erfindung betrifft demgegenüber eine Dispersion von durch Emulsionspolymerisation gewonnenen Fluorpolymeren unterschiedlicher Teilchengröße, enthaltend mindestens ein Fluorpolymer A) mit einer mittleren Teilchengröße (Zahlenmittel) von mindestens 200 nm und mindestens ein Fluorpolymer B) mit einer mittleren Teilchengröße (Zahlenmittel) von höchstens 100 nm, wobei eine der Komponenten A) und B) ein Thermoplast ist und die andere Komponente nicht aus der Schmelze verarbeitbar ist, und wobei die gesamte Dispersion eine nichtmonomodale Zahlenverteilung des Partikeldurchmessers besitzt.

Die genannten mittleren Teilchengrößen verstehen sich als Zahlenmittel des Partikeldurchmessers der weitgehend kugelförmigen Teilchen, das sich durch Auszählung der in der elektronenmikroskopischen Aufnahme der Dispersion meßbaren Teilchendurchmesser ergibt. Bei nichtkugelförmigen Teilchen gilt als Teilchendurchmesser das geometrische Mittel der beiden Hauptachsen.

Bevorzugte erfindungsgemäße Dispersionen sind durch die folgenden Merkmale gekennzeichnet:

Die nicht aus der Schmelze verarbeitbare Komponente ist vorzugsweise Polytetrafluorethylen (PTFE) oder ein Tetrafluorethylen(TFE)-Polymeres mit so kleinen Mengen an einem Comonomer wie Hexafluorpropen (HFP) oder einem perfluorierten Alkylvinylether (PAVE) mit 1 bis 3 C-Atomen in der Alkylgruppe, beispielsweise Perfluor-(n-propyl-vinyl)-ether (PPVE), daß das Polymer nicht schmelzverarbeitbar ist. Solche Polymere werden "modifiziertes" PTFE genannt.

Unter dem Begriff "Thermoplast" versteht man bekanntlich ein Polymer, das aus der Schmelze verarbeitbar ist. Handelsübliche thermoplastische Fluorpolymere sind Polymere des TFE, die als Comonomere einen PAVE mit einer Alkylgruppe von 1 bis 3 C-Atomen, ein von TFE verschiedenes fluoriertes Alken mit 2 bis 4 C-Atomen, beispielsweise Vinylfluorid, Vinylidenfluorid oder HFP sowie unfluorierte niedermolekulare Alkene wie Ethylen oder Propylen beziehungsweise zwei oder drei dieser Comonomeren enthalten.

Bevorzugte Thermoplaste sind Bipolymeren mit Einheiten aus überwiegend TFE und untergeordneten molaren Anteilen an PPVE, HFP, Ethylen oder Propylen sowie Terpolymere mit überwiegend Einheiten des TFE und Einheiten des Ethylens und HFP.

Die Menge an Comonomeren bemäßt sich so, daß das Copolymer schmelzverarbeitbar ist, aber noch keine elastomeren Eigenschaften aufweist.

Bevorzugte Teilchengrößen (Zahlenmittel) sind für die Komponente A) mindestens 230 nm und für die Kompo-

nente B) höchstens 80, vorzugsweise höchstens 50, insbesondere höchstens 40 nm.

Aus der US-A-3 925 292 sind wäßrige Dispersionen bekannt, die

a) ein nichtschmelzverarbeitbares Polytetrafluorethylen,

b) ein nichtelastomeres, schmelzverarbeitbares Copolymeres von Tetrafluorethylen und ein nichtionisches Tensid enthalten. Vorzugsweise soll das Polytetrafluorethylen eine durchschnittliche Teilchengröße von mindestens 300 nm aufweisen. Über die Teilchengröße des Copolymeren ist keine Aussage getroffen; lediglich in einem Beispiel ist eine Teilchengröße von 160 nm angegeben. In diesem Beispiel beträgt die mittlere Teilchengröße des Polytetrafluorethylen 230 nm und liegt damit in der gleichen Größenordnung wie die des Copolymeren.

Zur Herstellung von feinteiligen Polymeren entsprechend der erfindungsgemäßen Komponente B) müssen besondere Vorkehrungen getroffen werden, beispielsweise der Einsatz relativ hoher Mengen an oberflächenaktivem Mittel, starkes Rühren oder erhöhter Initiatoreinsatz. Derartige feinteilige Dispersionen von Polymeren sind aus der EP-B-612 770 (US-A-5 503 213) und der EP-B-612 569 bekannt. Sie können auch nach dem bekannten Verfahren für Saatpolymerisationen (zum Beispiel US-A-4 391 490) hergestellt werden.

Das Gewichtsverhältnis der Komponenten A) und B) in der Dispersion kann in weiten Grenzen schwanken, solange eine nichtmonomodale Zahlenverteilung des Partikeldurchmessers vorliegt. Sofern eine dichte Kugelpackung der Partikel angestrebt wird, ist das Gewichtsverhältnis zwischen den Komponenten aufgrund der bekannten Teilchenradien leicht zu berechnen beziehungsweise abzuschätzen. Sofern ein poröses Substrat beschichtet wird, wird man einen höheren Anteil an Komponente B) einsetzen.

Generell können die Komponenten A) und B) jeweils im Verhältnis von 1 bis 99 Gew.-%, vorteilhaft 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-%, insbesondere 30 bis 70 Gew.-%, vorliegen. Der Fachmann wird im Einzelfall – gegebenenfalls mit Hilfe einfacher Vorversuche – für das jeweilige Substrat ein geeignetes Gewichtsverhältnis der Komponenten "maßschneidem".

Für die Komponente A) eignen sich die handelsüblichen Dispersionen von Fluorpolymeren mit einer mittleren Teilchengröße von mindestens 200 nm (Zahlenmittel). Die Korngrößenverteilung solcher handelsüblicher Dispersionen liegt im Bereich von 180 bis 300 nm.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen werden durch Vermischen einer wäßrigen Dispersion der Komponente A) und einer wäßrigen Dispersion der Komponente B) erhalten und können für viele Einsatzzwecke unmittelbar – ohne Tensiz zusatz – verwendet werden.

Für andere Anwendungszwecke sowie zur Verminderung des Transportvolumens wird man höher konzentrierte Dispersionen einsetzen als sie durch Vermischen der Einzeldispersionen beziehungsweise bei der entsprechenden Führung einer Polymerisation zu einer binomalen Teilchengrößeverteilung erhalten werden. In diesen Fällen wird man die Dispersion nach an sich bekannten Methoden aufkonzentrieren. Geeignet ist beispielsweise die Ultrafiltration (US-A-4 369 266), wobei üblicherweise anionische Tenside vom Typ des Natriumdodecylsulfonats oder nicht ionische Tenside vom Typ der Alkylphenoxyethyleate zugescztzt werden. Besonders vorteilhaft sind längerketige Alkylanionoxide (US-A-5 219 910), die gut biologisch abbaubar sind. Das Aufkonzentrieren erfolgt zweckmäßig nach dem Vermi-

schen der Komponenten.

Die Menge der zugesetzten Tenside richtet sich nach der Art des Aufkonzentrierungsverfahrens und auch nach dem späteren Anwendungszweck. Sie liegt im allgemeinen im Bereich von 4 bis 15 Gew.-%, bezogen auf den Polymerfeststoffgehalt. Sind die erfundungsgemäßen Dispersionen beispielsweise für die Metallbeschichtung vorgesehen, so wird ein relativ niedriger Tensidgehalt von etwa 5 Gew.-% ausreichen. Für die Beschichtung von Glasfasergeweben ist üblicherweise ein Tensidgehalt von 9 bis 11 Gew.-% erforderlich. In diesen Fällen wird man ein Tensid auswählen, das während oder nach der Filmbildung beim Sintern leicht abgetrennt wird, beispielsweise eines der genannten Aminoxide.

Die erfundungsgemäßen Dispersionen eignen sich für die Herstellung von Überzügen auf glatten, porösen oder faserförmigen Materialien, beispielsweise zur Tränkung oder Imprägnierung von flächenförmigen oder nichtflächenförmigen Fasermaterialien oder porösen Stoffen, beispielsweise aus Graphit. An glatten Substraten seien Oberflächen aus Metall, Keramik, Glas oder Kunststoff genannt. Bei der Beschichtung von Metallen kann – falls erforderlich – ein für solche Zwecke übliches Bindeharz der erfundungsgemäßen Dispersion zugesetzt werden oder aber die Metallfläche in bekannter Weise vorbehandelt werden.

Ein bevorzugtes Einsatzgebiet liegt in der Beschichtung von Glasfasergeweben. Gegenüber einer Behandlung mit vergleichbaren Dispersionen der Einzelkomponenten können mit den erfundungsgemäßen Dispersionen die gewünschten Schichtdicken in signifikant weniger Verfahrensschritten erreicht werden, ohne daß es zu einer Rißbildung oder ungleichmäßigen Filmen kommt. Der Einsatz der erfundungsgemäßen Dispersionen bedeutet somit eine erhebliche Einsparung von Verfahrensschritten und damit eine beachtliche Ersparnis an Zeit und Kosten. Dieser Vorteil muß nicht durch Qualitätseinbußen erkauft werden, vielmehr zeigen die erfundungsgemäß erhaltenen Filme eine dichte Struktur und größere Härte als die mit den Einzelkomponenten erhaltenen Überzüge. Bezüglich weiterer Einzelheiten kann auf die US-A-5 576 381 verwiesen werden.

Mit den erfundungsgemäßen Dispersionen werden Überzüge geringer Porosität und hoher elektrischer Durchschlagsfestigkeit erhalten. Weiterhin wird die Haftung am Substrat, vor allem an porösen Oberflächen und Gebilden, verbessert.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen noch näher erläutert.

### Beispiel 1

Durch Vermischen von 100 Gew.-Teilen einer 58gew.-%igen wässrigen PTFE-Dispersion mit einer mittleren Teilchengröße (Zahlenmittel) von 240 nm und 33,14 Gew.-Teilen einer 21gew.-%igen wässrigen Dispersion eines Copolymeren aus 96,4 Gew.-Teilen TFE-Einheiten und 3,6 Gew.-Teilen PPVE-Einheiten mit einer mittleren Teilchengröße (Zahlenmittel) von 80 nm wird eine wässrige Dispersion erhalten, die, bezogen auf Fluorpolymere, 88 Gew.-% PTFE und 12 Gew.-% Copolymer enthält.

Mit dieser Dispersion wird ein Gießfilm der Dicke  $25 \pm 3 \mu\text{m}$  hergestellt. Die elektrische Durchschlagsfestigkeit dieses Films beträgt 264 kV/mm. Zum Vergleich zeigt ein Gießfilm, der nur mit der PTFE-Dispersion erhalten wurde, bei einer Dicke von  $30 \pm 3 \mu\text{m}$  eine elektrische Durchschlagsfestigkeit von 48,3 kV/mm.

Anmerkung: Die unterschiedliche Filmdicke ist durch die unterschiedliche Viskosität der Dispersion bedingt. Da die Durchschlagsfestigkeit jedoch auf mm-Schichtdicke bezo-

gen ist, ist diese Abweichung in der Meßmethode berücksichtigt.

### Beispiel 2

Auf ein geätztes Aluminiumblech von 1 mm Dicke wird die in Beispiel 1 genannte Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 88 Gew.-% PTFE und 12 Gew.-% Copolymer durch Spritzen aufgebracht. Nach Trocknen und Sintern erhält man eine Schichtdicke von 12  $\mu\text{m}$ .

Zum Vergleich wird eine entsprechende Schicht mit der nur PTFE enthaltenen Dispersion aufgebracht.

Die Porosität der Schichten wird durch Auftröpfen von konzentrierter Salzsäure geprüft. Bei der erfundungsgemäßen Schicht entwickeln sich innerhalb von 3 Minuten nur wenige Gasblasen, während bei der PTFE-Schicht eine erhebliche Gasentwicklung auftritt.

### Patentansprüche

1. Wässrige Dispersion von durch Emulsionspolymerisation gewonnenen Fluoropolymeren unterschiedlicher Teilchengröße, enthaltend mindestens ein Fluoropolymer A) mit einer mittleren Teilchengröße (Zahlenmittel) von mindestens 200 nm und mindestens ein Fluoropolymer B) mit einer mittleren Teilchengröße (Zahlenmittel) von höchstens 100 nm, wobei eine der Komponenten A) und B) ein Thermoplast ist und die andere Komponente nicht aus der Schmelze verarbeitbar ist, und wobei die gesamte Dispersion eine nichtmonomodale Zahlenverteilung des Partikeldurchmessers besitzt.
2. Dispersion nach Anspruch 1, bei der die Komponente A) nicht aus der Schmelze verarbeitbar ist.
3. Dispersion nach Anspruch 2, in der die Komponente A) Polytetrafluorethylen ist.
4. Dispersion nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem Tensid.
5. Dispersion nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, bei der die Komponenten A) und B) jeweils im Verhältnis 1 bis 99 Gew.-% vorliegen.
6. Dispersion nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, bei der die Komponenten A) und B) jeweils im Verhältnis 10 bis 90 Gew.-% vorliegen.
7. Dispersion nach Anspruch 5, wobei die Komponenten A) und B) jeweils im Verhältnis 20 bis 80 Gew.-% vorliegen.
8. Dispersion nach Anspruch 5 oder 6, wobei die Komponenten A) und B) jeweils im Verhältnis 30 bis 70 Gew.-% vorliegen.
9. Dispersion nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Komponente A) eine mittlere Teilchengröße (Zahlenmittel) von mindestens 230 nm aufweist.
10. Dispersion nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Komponente B) eine mittlere Teilchengröße (Zahlenmittel) von höchstens 80 nm, vorzugsweise höchstens 50 nm, insbesondere von höchstens 40 nm, hat.
11. Verfahren zur Herstellung einer Dispersion nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wässrige Dispersion mindestens eines Fluoropolymeren A) mit einer wässrigen Dispersion mindestens eines Fluoropolymeren B) mischt und gegebenenfalls auf den gewünschten Feststoffgehalt, vorzugsweise auf ein Feststoffgehalt von 40 bis 65 Gew.-%, aufkonzentriert.

DE 197 26 802 C 1

5

6

12. Verwendung der Dispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 10 zur Tränkung, Imprägnierung oder Beschichtung von Oberflächen.  
13. Verwendung der Dispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 10 zur Formulierung von Metallbeschichtungssystemen.  
14. Verwendung der Dispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 10 zur Tränkung oder Imprägnierung von Fasern oder Flächengebildnen aus Fasern oder porösen Stoffen und zur Beschichtung von Glasfasergeweben.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65